

(12) NACH DEM VERFAHREN ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

**(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum**  
Internationales Büro



**(43) Internationales Veröffentlichungsdatum**  
**15. Januar 2004 (15.01.2004)**

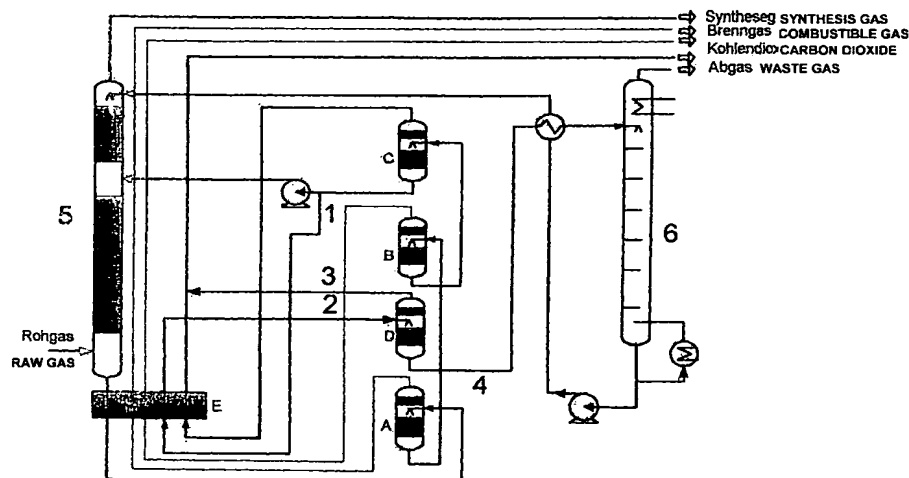
## PCT

**(10) Internationale Veröffentlichungsnummer**  
**WO 2004/004870 A1**

- |  |  |
|--|--|
| <p><b>(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>:</b> B01D 53/14, C10K 1/16, C01B 3/02</p> <p><b>(21) Internationales Aktenzeichen:</b> PCT/EP2003/004112</p> <p><b>(22) Internationales Anmeldedatum:</b> 19. April 2003 (19.04.2003)</p> <p><b>(25) Einreichungssprache:</b> Deutsch</p> <p><b>(26) Veröffentlichungssprache:</b> Deutsch</p> <p><b>(30) Angaben zur Priorität:</b> 102 29 750.9 3. Juli 2002 (03.07.2002) DE</p> <p><b>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US):</b> LURGI AG [DE/DE]; Lurgiallee 5, 60295 Frankfurt am Main (DE).</p> | <p><b>(72) Erfinder; und</b></p> <p><b>(75) Erfinder/Anmelder (nur für US):</b> DAVEY, William [DE/DE]; Elisabeth-Winterhalter-Str. 4, 60439 Frankfurt am Main (DE). MEYER, Manfred [DE/DE]; Falkenweg 5, 61381 Friedrichsdorf (DE).</p> <p><b>(74) Anwalt:</b> MEYER-DULHEUER, Karl-Hermann; Metzlerstrasse 27, 60594 Frankfurt am Main (DE).</p> <p><b>(81) Bestimmungsstaaten (national):</b> AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU,</p> |
|--|--|

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

- (54) Title:** SYSTEM UNIT FOR DESORBING CARBON DIOXIDE FROM METHANOL



**(57) Abstract:** The invention relates to a system unit for desorbing carbon dioxide and other impurities from highly pressurized methanol. Said system unit comprises at least one or more expansion vessels arranged in succession, at least one heat exchanger, and at least one liquid/gas separator. The inventive system unit contains: a) a line (1) through which the intensely cooled methanol leaving expansion vessel (C) is introduced into the heat exchanger (E) from underneath, and; b) a line (2), through which the heated methanol is drawn out of the heat exchanger (E) from the top, and which serves to connect said heat exchanger to a liquid/gas separator inside of which the remaining carbon dioxide still contained in the methanol is desorbed and separated out to the greatest possible extent. This system unit enables the cold due to evaporation, said cold resulting during the desorption of carbon dioxide, to be obtained inside a heat exchanger and constitutes an important cold energy source for carrying out absorption.

**(57) Zusammenfassung:** Es wird eine Anlageneinheit zur Desorption von Kohlendioxid und anderen Verunreinigungen aus unter erhöhtem Druck stehendem Methanol beschrieben, wobei die Anlageneinheit mindestens einen oder mehrere, hintereinander angeordnete Entspannungsbehälter, mindestens einen Wärmeaustauscher und mindestens einen Flüssig/Gasabscheider aufweist. Diese Anlageneinheit enthält

*[Fortsetzung auf der nächsten Seite]*

**WO 2004/004870 A1**



SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,  
US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

*Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.*

a) eine Leitung (1), durch die das den Entspannungsbehälter C verlassende, stark abgekühlte Methanol von unten in den Wärmetauscher E eingeleitet wird; und b) eine Leitung (2), durch die das erwärmte Methanol oben aus dem Wärmetauscher E herausgeführt wird und ihn mit einem Flüssig/Gas-Abscheider verbindet, in dem das restliche, noch im Methanol enthaltene Kohlendioxid weitestgehend desorbiert und abgetrennt wird. Durch diese Anlageneinheit wird die bei der Desorption von Kohlendioxid entstehende Verdunstungskälte in einem Wärmetauscher gewonnen und steht dann als wichtige Kälteenergiequelle für die Absorption zur Verfügung.

## 5     **Anlageneinheit zur Desorption von Kohlendioxid aus Methanol**

10     Gegenstand der Erfindung ist eine Anlageneinheit, die es ermöglicht, das bei der Totalreinigung von Druckgasen eingesetzte Methanol in reiner Form zurückzugewinnen und gleichzeitig die dabei entstehende Kälteenergie in einer äußerst wirksamen Weise zu nutzen.

15     Es ist bekannt, dass kaltes Methanol in hohem Maße die Fähigkeit hat, Gasverunreinigungen aufzunehmen. Von dieser Fähigkeit wird bei dem Rectisol®-Verfahren Gebrauch gemacht, bei dem die Totalreinigung von Druckgasen in einem einzigen Verfahrensgang möglich ist. Die Absorptionsfähigkeit des Methanols nimmt mit sinkenden Temperaturen erheblich zu. Bei - 60°C löst sich  
20     z.B. 75 mal so viel Kohlendioxid in Methanol wie bei + 25°C im gleichen Volumen Wasser, d.h., der Methanolumlauf beträgt nur 1/75 verglichen mit dem Wasserumlauf einer Druckwasserwäsche. Bei tiefer Temperatur liegt der Dampfdruck des Methanols so niedrig, dass der Lösungsmittelverbrauch gering ist.

25

Das Rectisol®-Verfahren ist besonders wirtschaftlich, wenn große Mengen von Gasverunreinigungen entfernt werden müssen oder eine besonders große Gasreinheit gefordert wird, ferner überall dort, wo das Verfahren in den Kälteteil einer Tieftemperatur-Gaszerlegung eingebaut werden kann. Im letzteren Fall bietet das Verfahren selbst dann wesentliche Vorteile, wenn nur kleine Gehalte an Gasverunreinigungen auszuwaschen sind.  
30

Die Gaswäsche wird dabei so durchgeführt, dass das unter Mitteldruck von 5 bis 40 atü oder auch unter Hochdruck von 50 bis 200 atü stehende Rohgas bei  
35     Temperaturen zwischen + 10°C und - 80°C mit Methanol behandelt wird. Dabei werden alle Gasverunreinigungen wie Rohbenzin, Rohbenzol, Ammoniak, Blausäure, Harzbildner, organische Schwefel- und Phosphorverbindungen,

5 Kohlendensäure, Schwefelwasserstoff, Eisen- und andere Metallkarbonyle sowie Wasser absorbiert. Das beladene Methanol wird dann durch Entspannen, Evakuieren oder Erhitzen regeneriert und anschließend wieder verwendet. Die Verunreinigungen können aus den Abgasen bzw. den Kondensaten wiedergewonnen werden. Dieses Verfahren ist Gegenstand der deutschen Patentschrift 1  
10 544 080.

Ein in der Technik besonders wichtiges Gasreinigungsverfahren besteht in der Reinigung von durch Vergasungsvorgänge von z.B. aus Erdgas gewonnenen Synthesegasen, die Ausgangspunkt vielfältiger großtechnischer Synthesen  
15 sind. Das rohe Synthesegas enthält erhebliche Mengen von Kohlendioxid, dessen Entfernung für die weitere Verwendung von Synthesegasen von entscheidender Bedeutung ist. Die Entwicklung von effektiven, zuverlässigen und kostengünstigen Verfahren zur Entfernung von Kohlendioxid aus Synthesegasen ist deshalb für die wirtschaftliche Gewinnung vielfältig einsetzbarer Gasgemische von überragender Bedeutung.  
20

Es wurde nun gefunden, dass die bisher bekannten Verfahren zur Reinigung von Gasen mit Methanol noch erheblich verbessert werden können, wenn die erfindungsgemäße Anlageneinheit und das darin durchführbare Verfahren zur  
25 Desorption von Kohlendioxid aus Methanol zur Anwendung kommen.

Gegenstand der Erfindung ist deshalb eine Anlageneinheit zur Desorption von Kohlendioxid und anderen Verunreinigungen aus unter erhöhtem Druck stehenden Methanol, umfassend einen oder mehrere hintereinander angeordnete  
30 Entspannungsbehälter, mindestens einen Wärmeaustauscher und mindestens einen Flüssig/Gasabscheider, bei der

a) eine Leitung (1) vorgesehen ist, durch die das den Entspannungsbehälter C verlassende, stark abgekühlte Methanol von unten in den Wärmeaustauscher eingeleitet wird und  
35

- 5     b)     eine Leitung (2) vorgesehen ist, durch die das erwärmte Methanol oben aus dem Wärmeaustauscher E herausgeführt wird und ihn mit einem Flüssig/Gasabscheider verbindet, in dem das restliche, im Methanol enthaltene Kohlendioxid weitestgehend desorbiert und abgetrennt wird.
- 10   Fig. 1 zeigt die Gesamtanlage zur Desorption von Kohlendioxid und anderen Verunreinigungen aus unter erhöhtem Druck stehenden Methanol, während Fig. 2 die erfindungsgemäße Anlageneinheit darstellt und dabei weitere technische Einzelheiten offenbart.
- 15   Für die effektive Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens ist es von großer Bedeutung, dass die drei Reaktionsgefäße C, D und E in einer ganz bestimmten Höhe zueinander angeordnet sind. Dann lässt sich nämlich erreichen, dass der Flüssigkeitskreislauf in der erwünschten Richtung durch den Wärmeaustauscher E verläuft, ohne dass dafür eine Pumpe erforderlich ist. Allein
- 20   durch die Schwerkraft und das verdampfende Kohlendioxid entsteht ein Flüssigkeitsfluss, der als Thermosiphoneffekt bekannt ist. Das lässt sich allerdings nur dann erreichen, wenn in der erfindungsgemäßen Anlageneinheit
- 25     a)     der Flüssigkeitsspiegel im Entspannungsbehälter C etwa 1 bis 20 m über dem Flüssigkeitsspiegel im Flüssig-Gasabscheider D liegt;
- b)     dieser wiederum etwa 0,5 m über der oben im Wärmeaustauscher E vorgesehenen Austrittsöffnung für das erwärmte Methanol liegt;
- 30     c)     der Abstand zwischen der von unten in den Wärmeaustauscher E eintretenden Leitung (1) für das aus dem Entspannungsbehälter C zugeleitete Methanol und dem Boden des Wärmeaustauschers E etwa 0,5 m beträgt.
- 35   Selbstverständlich lässt sich die erfindungsgemäße Anlageneinheit auch durch den Einsatz von Pumpen betreiben, jedoch ist es besonders vorteilhaft, durch die Anwendung des Thermosiphoneffekts den sich automatisch einstellenden

- 5 Flüssigkeitsfluss durch die verschiedenen Anlagenteile der erfindungsgemäßen Anlageneinheit auszunutzen.

Die erfindungsgemäße Anlageneinheit ist einem Absorber (5) nachgeschaltet, der zur Reinigung von Synthesegas mit Methanol vorgesehen ist. Der erfindungsgemäßen Anlageneinheit ist außerdem ein Regenerator (6) nachgeschaltet, in dem durch weitere Temperaturerhöhung und Einströmen eines erwärmten Inertgases – wie z.B. Methanoldampf – das restliche Kohlendioxid aus dem Methanol desorbiert wird.

- 15 In dem Absorber (5) wird das von unten einströmende Rohgas durch das ihm von oben entgegenströmende kalte Methanol gereinigt. Die den Absorber (5) unten verlassende, alle Verunreinigungen des Rohgases enthaltende Flüssigkeit, wird im Wärmeaustauscher E abgekühlt und in den Entspannungsbehälter A eingeführt. Nach oben hin verlässt den Absorber das gereinigte Synthesegas.

20 Im Entspannungsbehälter A wird das unter einem Druck von etwa 55 bar stehende Methanol auf etwa 9 bar entspannt und bei einer Temperatur von etwa - 45°C vorwiegend Wasserstoff und Kohlenmonoxid desorbiert, welche als Gasfraktion nach Durchleitung durch den Wärmeaustauscher E dem Verfahren entnommen werden. Die Flüssigkeitsfraktion des Entspannungsbehälters A wird dann über eine Leitung einem zweiten Entspannungsbehälter B zugeleitet.

30 Im Entspannungsbehälter B wird der Druck des Methanols von etwa 9 bar auf etwa 2,7 bar vermindert und dabei ein Temperaturabfall von etwa - 45°C auf etwa - 52°C beobachtet. Hierbei wird gasförmiges Kohlendioxid aus dem Methanol abgegeben, welches durch den Wärmeaustauscher E geleitet und anschließend dem Verfahren entnommen werden kann, während die erhaltene Flüssigfraktion einem dritten Entspannungsbehälter C zugeleitet wird.

35 Im Entspannungsbehälter C wird der Druck der Methanollösung von etwa 2,7 bar auf etwa 1,2 bar vermindert und dabei ein weiterer Temperaturabfall von etwa - 52°C auf etwa - 60°C beobachtet. Auch in diesem Entspannungsbehälter

- 5 wird gasförmiges Kohlendioxid gewonnen, welches ebenfalls dem Wärmeaustauscher E zugeleitet und anschließend dem Verfahren entnommen werden kann.

10 Die im Entspannungsbehälter C enthaltende Flüssigkeitsfraktion wird dann vorzugsweise in zwei Stoffströme zerlegt, wobei der eine Stoffstrom dem vorgeschalteten Absorber (5) und der zweite Stoffstrom durch die Leitung (1) zum Wärmeaustauscher E geführt wird, der seinerseits für das dort erwärmte Methanol durch die Leitung (2) mit dem Flüssig-Gasabscheider D verbunden ist.

- 15 Der Flüssig/Gas-Abscheider D weist eine Ableitung (3) für das gasförmige Kohlendioxid auf, sowie eine weitere Leitung, in der das flüssige Methanol unten aus dem Abscheider entnommen und dem nachgeschalteten Regenerator (6) zugeleitet wird. Die aus dem Flüssig/Gas-Abscheider entnommene Flüssigkeitsfraktion (4) wird dem nachgeschalteten Regenerator (6) zur Entfernung der letzten  
20 Spuren von Kohlendioxid zugeleitet, die ihm durch weitere Temperaturerhöhung und Einströmen eines erwärmten Gases, z. B. von Methanoldampf, entzogen werden. Während das Kohlendioxid dem Verfahren entnommen wird, kann das im Regenerator gewonnene hochreine Methanol wieder in den Absorber (5) zurückgeführt werden und steht dort für die Reinigung des neu einströmenden Rohgases wieder zur Verfügung.  
25

Insgesamt ist das erfindungsgemäße Verfahren also dadurch gekennzeichnet, dass stufenweise in mehreren hintereinander angeordneten Entspannungsbehältern, mindestens einem Wärmeaustauscher und mindestens einem Flüssig/Gasabscheider Kohlendioxid aus Methanol desorbiert wird. Dabei hat das  
30 den Entspannungsbehälter C verlassende Methanol eine Temperatur von  $-60 \pm 10^\circ \text{C}$  und einen Druck von 1 bis 2 bar. Die in einem Wärmeaustauscher E freigesetzte Kälte wird dort als wertvolle Energiequelle für andere Kühlreaktionen zur Verfügung gestellt. Bei diesem Vorgang wird die Temperatur des Methanolstroms im Wärmeaustauscher auf eine Temperatur von  $-10 \pm 5^\circ \text{C}$   
35 erhöht, und der Flüssigkeitsstrom dann bei dieser Temperatur in den Flüssig/Gasabscheider eingeleitet.

- 5 Das erfindungsgemäße Verfahren und die dazugehörige Anlageneinheit ermöglichen also in einer äußerst zweckmäßigen Weise die Reinigung des bei der Totalreinigung von Druckgasen eingesetzten und mit Verunreinigungen, insbesondere Kohlendioxid, angereicherten Methanols. Gleichzeitig wird die bei der Desorption von Kohlendioxid entstehende Verdampfungskälte gewonnen, die
- 10 für Absorptionsprozess von größter Bedeutung ist.

Die in der erfindungsgemäßen Anlageneinheit auftretenden Stoffströme weisen die in der nachfolgenden Tabelle 1 genannten Zusammensetzungen auf.

Stoffstrom	1	2	3	4
Stromzusammensetzung				
Kohlendioxid	11.45	11.45	98.10	1.44
Methanol	88.55	88.55	1.92	98.56
Temperatur	-59.5	-8.8	-8.9	-8.9
Druck (in bar abs)	1.20	1.20	1.15	1.15
Dampfanteil	0.00	0.10	1.00	0.00
Fließgeschwindigkeit (t/h)	585	585	80	505

## 5 Patentansprüche:

- 10 1. Anlageneinheit zur Desorption von Kohlendioxid und anderen Verunreinigungen aus unter erhöhtem Druck stehendem Methanol umfassend einen oder mehrere, hintereinander angeordnete Entspannungsbehälter, mindestens einen Wärmeaustauscher und mindestens einen Flüssig/Gas-Abscheider, **dadurch gekennzeichnet, dass**
- 15 a) eine Leitung (1) vorgesehen ist, durch die das den Entspannungsbehälter C verlassende, stark abgekühlte Methanol von unten in den Wärmeaustauscher E eingeleitet wird; und
- 20 b) eine Leitung (2) vorgesehen ist, durch die das erwärmte Methanol oben aus dem Wärmeaustauscher E herausgeführt wird und ihn mit einem Flüssig/Gas-Abscheider verbindet, in dem das restliche, noch im Methanol enthaltene Kohlendioxid weitestgehend desorbiert wird.
- 25 2. Anlageneinheit nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass**
- a) der Flüssigkeitsspiegel im Entspannungsbehälter C etwa 1 bis 20 m über dem Flüssigkeitsspiegel im Flüssig/Gas-Abscheider D liegt;
- 30 b) dieser wiederum etwa 0,5 m über der oben im Wärmeaustauscher E vorgesehenen Austrittsöffnung für das erwärmte Methanol liegt; und
- c) der Abstand zwischen der von unten in den Wärmeaustauscher E eintretenden Leitung (1) für das aus dem Entspannungsbehälter C zugeleitete Methanol und dem Boden des Wärmeaustauschers E etwa 0,5 m beträgt.
- 35

- 5 3. Anlageneinheit nach den Ansprüchen 1 und 2, **dadurch gekennzeichnet**, dass sie einem Absorber nachgeschaltet ist, der zur Reinigung von Synthesegas mit Methanol vorgesehen ist.
- 10 4. Anlageneinheit nach den Ansprüchen 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, dass ihr ein Regenerator nachgeschaltet ist, in dem durch weitere Temperaturerhöhung und Einströmen eines erwärmten inerten Gases das restliche Kohlendioxid aus dem Methanol desorbiert wird.
- 15 5. Anlageneinheit nach den Ansprüchen 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, dass der erste Entspannungsbehälter A für das durch Desorption erhaltene, aus Wasserstoff und Kohlenmonoxid bestehende Gasgemisch eine zum Wärmeaustauscher E führende Leitung und für die Methanol enthaltende Flüssigkeit eine zum Entspannungsbehälter B führende Leitung aufweist.
- 20 6. Anlageneinheit nach den Ansprüchen 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet**, dass der zweite Entspannungsbehälter B für das durch Desorption erhaltene, gasförmige Kohlendioxid eine zum Wärmeaustauscher E führende Leitung und für die Methanol enthaltende Flüssigkeit eine zum Entspannungsbehälter C führende Leitung aufweist.
- 25 7. Anlageneinheit nach den Ansprüchen 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet**, dass der Entspannungsbehälter C für das durch Desorption erhaltene, gasförmige Kohlendioxid eine zum Wärmeaustauscher E führende Leitung und für die Methanol enthaltende Flüssigkeit eine Leitung zum vorgeschalteten Absorber und eine andere Leitung (1) zum Wärmeaustauscher E aufweist, der seinerseits für das dort erwärmte Methanol durch die Leitung (2) mit dem Flüssig/Gas-Abscheider D verbunden ist.
- 30 8. Anlageneinheit nach den Ansprüchen 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet**, dass der Flüssig/Gas-Abscheider D eine Ableitung (3) für das gasförmige Kohlendioxid und eine weitere, für das abgetrennte Methanol vorgesehene Leitung (4) zum nachgeschalteten Regenerator aufweist.
- 35

- 5 9. Verfahren zur Desorption von Kohlendioxid und anderen gasförmigen Verunreinigungen aus Methanol in der Anlageneinheit gemäß den Ansprüchen 1 bis 8, wobei die Desorption stufenweise in mehreren hintereinander angeordneten Entspannungsbehältern, mindestens einem Wärmeaustauscher und mindestens ein Flüssig/Gas-Abscheider durchgeführt wird, **dadurch gekennzeichnet**,  
10 **net**, dass das den Entspannungsbehälter C verlassende Methanol bei einer Temperatur von  $-60 \pm 10^{\circ}\text{C}$  und einem Druck von 1 bis 2 bar in den Wärmeaustauscher E eingeleitet, dort auf eine Temperatur von  $-10 \pm 5^{\circ}\text{C}$  erwärmt und in den Flüssig/Gas-Abscheider D eingeleitet wird
- 15 10. Verfahren nach Anspruch 9, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Weiterleitung der Stoffströme zwischen den Entspannungsbehältern A, B und C sowie zum Wärmeaustauscher E und zum Flüssig/Gas-Abscheider D mit Hilfe von Pumpen oder vorzugsweise durch Druckdifferenzen unter Ausnutzung des Thermosiphon-Effekts erfolgt.
- 20 11. Verfahren nach den Ansprüchen 9 und 10, **dadurch gekennzeichnet**, dass im Entspannungsbehälter A der Druck von etwa 55 bar auf etwa 9 bar vermindert und bei einer Temperatur von etwa  $-45^{\circ}\text{C}$  vorwiegend Wasserstoff und Kohlenmonoxid desorbiert werden, wobei die erhaltene Gasfraktion nach  
25 Durchleitung durch den Wärmeaustauscher E dem Verfahren entnommen wird, während die Flüssigfraktion einem zweiten Entspannungsbehälter B zugeleitet wird.
- 30 12. Verfahren nach den Ansprüchen 9 bis 11, **dadurch gekennzeichnet**, dass in dem zweiten Entspannungsbehälter B der Druck von etwa 9 bar auf etwa 2,7 bar vermindert und bei einem Temperaturabfall von etwa  $-45^{\circ}\text{C}$  auf etwa  $-52^{\circ}\text{C}$  gasförmiges Kohlendioxid erhalten wird, welches durch den Wärmeaustauscher E geleitet und anschließend dem Verfahren entnommen wird, während die erhaltene Flüssigfraktion einem dritten Entspannungsbehälter C  
35 zugeführt wird.

- 5 13. Verfahren nach den Ansprüchen 9 bis 12, **dadurch gekennzeichnet**,  
dass in einem dritten Entspannungsbehälter C der Druck von etwa 2,7 bar auf  
etwa 1,2 bar vermindert und bei einem Temperaturabfall von etwa -52°C auf  
etwa -60°C gasförmiges Kohlendioxid erhalten wird, welches durch den Wär-  
meaustauscher E geleitet und anschließend dem Verfahren entnommen wer-  
10 den kann.
14. Verfahren nach den Ansprüchen 9 bis 13, **dadurch gekennzeichnet**,  
dass die in dem dritten Entspannungsbehälter C enthaltene Flüssigfraktion in  
zwei Stoffströme zerlegt wird, wobei der eine Stoffstrom dem vorgeschalteten  
15 Absorber und der zweite Stoffstrom nach Durchleitung durch den Wärmeaus-  
tauscher E über die Leitung (2) dem Flüssig/Gas-Abscheider D zugeleitet wird.
15. Verfahren nach den Ansprüchen 9 bis 14, **dadurch gekennzeichnet**,  
dass die im Flüssig/Gas-Abscheider gewonnene Flüssigfraktion (4) einem  
20 nachgeschalteten Regenerator zur Entfernung der letzten Spuren von Kohlen-  
dioxid zugeleitet und die Gasfraktion (3) vorzugsweise vereint mit weiteren, koh-  
lendioxidreichen Gasfraktionen dem Verfahren entnommen wird.

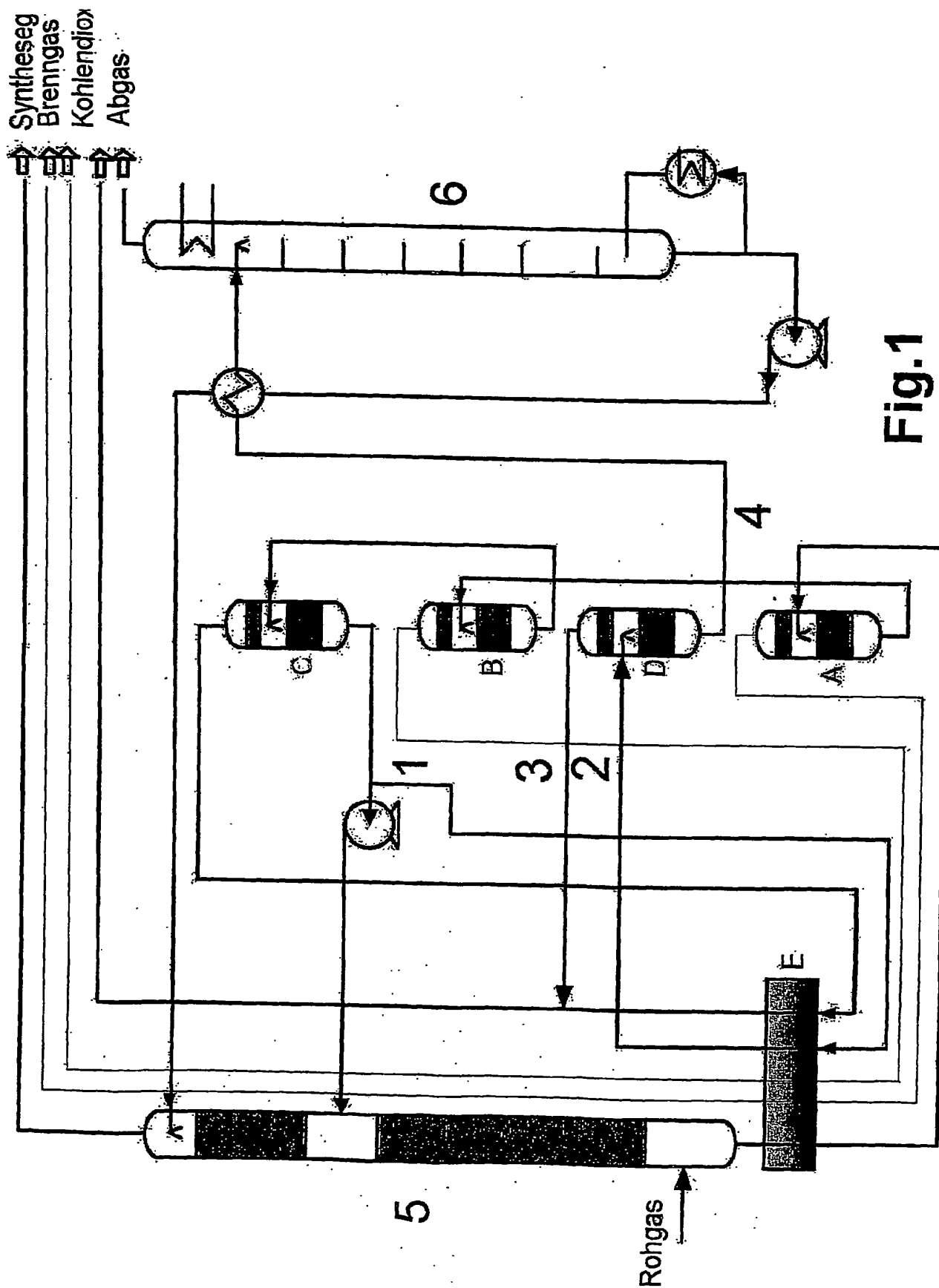
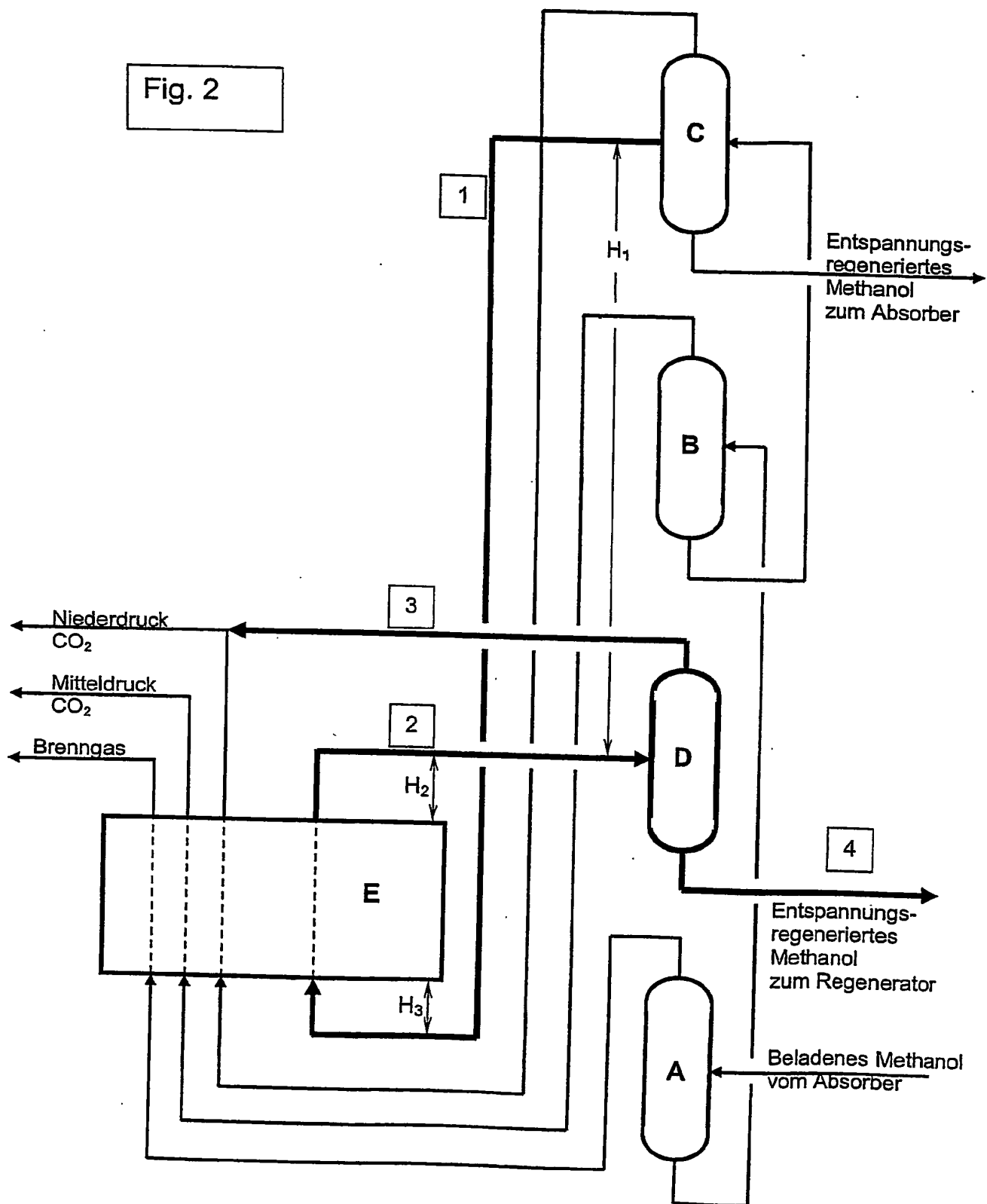


Fig. 2



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/03/04112

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
 IPC 7 B01D53/14 C10K1/16 C01B3/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 B01D C10K C01B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	US 4 252 548 A (MARKBREITER STEPHEN J ET AL) 24 February 1981 (1981-02-24)  column 3, line 50 -column 5, line 43; figure  ---	1,2,4-15  3
X	DE 39 02 276 A (LINDE AG) 2 August 1990 (1990-08-02) column 4, line 38 -column 5, line 54; figure 1  ---	1,2,4, 9-15
X	US 4 822 393 A (MARKBREITER STEPHEN J ET AL) 18 April 1989 (1989-04-18) column 4, line 51 -column 5, line 9; figure  ---  -/--	1,2,4, 9-15

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents:

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*G\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

26 August 2003

Date of mailing of the international search report

03/09/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
 NL - 2280 HV Rijswijk  
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
 Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Cubas Alcaraz, J

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/SA/210 03/04112

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	<p>EP 0 270 040 A (NORTON CO)              8 June 1988 (1988-06-08)              column 1, line 1 - line 3; claims 1-7;              figures 1-5</p> <p>-----</p>	3

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

on patent family members

International Application No

PCT/03/04112

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4252548	A	24-02-1981	NONE	
DE 3902276	A	02-08-1990	DE 3902276 A1	02-08-1990
US 4822393	A	18-04-1989	NONE	
EP 0270040	A	08-06-1988	AU 8163087 A	02-06-1988
			BR 8706500 A	12-07-1988
			CN 87108052 A	13-07-1988
			EP 0270040 A2	08-06-1988
			JP 63151330 A	23-06-1988
			NO 874821 A	03-06-1988
			YU 214787 A1	31-08-1989

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/03/04112

## A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGS- GEGENSTANDES

IPK 7 B01D53/14 C10K1/16 C01B3/02

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 B01D C10K C01B

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 4 252 548 A (MARKBREITER STEPHEN J ET AL) 24. Februar 1981 (1981-02-24)	1, 2, 4-15
Y	Spalte 3, Zeile 50 -Spalte 5, Zeile 43; Abbildung	3
X	DE 39 02 276 A (LINDE AG) 2. August 1990 (1990-08-02) Spalte 4, Zeile 38 -Spalte 5, Zeile 54; Abbildung 1	1, 2, 4, 9-15
X	US 4 822 393 A (MARKBREITER STEPHEN J ET AL) 18. April 1989 (1989-04-18) Spalte 4, Zeile 51 -Spalte 5, Zeile 9; Abbildung	1, 2, 4, 9-15
	--- -/-	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nahelegend ist

\*Z\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

26. August 2003

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

03/09/2003

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Cubas Alcaraz, J

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	EP 0 270 040 A (NORTON CO) 8. Juni 1988 (1988-06-08) Spalte 1, Zeile 1 - Zeile 3; Ansprüche 1-7; Abbildungen 1-5 -----	3

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/04112

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
US 4252548	A	24-02-1981	KEINE		
DE 3902276	A	02-08-1990	DE	3902276 A1	02-08-1990
US 4822393	A	18-04-1989	KEINE		
EP 0270040	A	08-06-1988	AU	8163087 A	02-06-1988
			BR	8706500 A	12-07-1988
			CN	87108052 A	13-07-1988
			EP	0270040 A2	08-06-1988
			JP	63151330 A	23-06-1988
			NO	874821 A	03-06-1988
			YU	214787 A1	31-08-1989